

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002875

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-045569
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

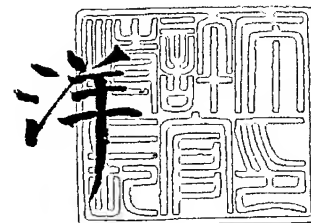
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 5 5 6 9]

出 願 人 関 西 ペ イ ン ト 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 4 0 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 11306
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
B05D 7/14

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 柏田 清治

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 久津間 秀一

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 川本 酉元

【特許出願人】
【識別番号】 000001409
【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000550
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) とカルボキシル基含有アクリル樹脂 (b) とをエステル化反応してなるか又はビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) にカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させてなるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) が、塩基性化合物で中和され、水性媒体中に分散された水性塗料組成物であって、さらに、無機系着色顔料 (B) 及び防錆顔料 (C) を含有することを特徴とする水性耐熱塗料組成物。

【請求項 2】

無機系着色顔料 (B) が二酸化マンガンの主成分とするものである請求項 1 に記載の水性耐熱塗料組成物。

【請求項 3】

防錆顔料 (C) が、トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料である請求項 1 又は 2 に記載の水性耐熱塗料組成物。

【請求項 4】

トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料が、酸化マグネシウム又は酸化亜鉛で表面処理されたトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料である請求項 3 に記載の水性耐熱塗料組成物。

【請求項 5】

さらに、レゾール型フェノール樹脂 (D) を、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) の固形分重量 100 部に対して、0.1～30 重量部含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水性耐熱塗料組成物。

【請求項 6】

レゾール型フェノール樹脂 (D) の数平均分子量が 200～2,000 であって、かつ、ベンゼン核 1 核当たりのメチロール基の平均個数が 0.3～4.0 個の範囲内である請求項 5 に記載の水性耐熱塗料組成物。

【請求項 7】

金属基材上に、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性耐熱塗料組成物を塗装し、硬化してなる塗膜が形成されている塗装物品。

【請求項 8】

金属基材がディスクブレーキ部品である請求項 7 に記載の塗装物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性耐熱塗料組成物及びこれを塗装した塗装物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂系の水性塗料組成物に関し、特に、乾燥性、耐熱性、塗膜硬度、金属基材への付着性、耐食性などに優れた塗膜を形成し、高温に曝される金属基材に対して優れた防錆性及び意匠性を付与することのできる水性耐熱塗料組成物及びこの塗料組成物を金属基材に塗装してなる塗装物品に関する。

【背景技術】

【0002】

金属製の自動車部品、例えば、エンジンルーム内部品やディスクブレーキ、マフラーなどは特に高温環境下に曝されるものであるが、例えば、ディスクブレーキ用部品であるディスクローターなどは高速走行時の急ブレーキ作動時には400℃程度まで温度が上昇する。しかも外観品質の維持と耐久性は極めて重要であることから、意匠性及び防錆性に優れた耐熱塗料が要求されている。

【0003】

耐熱塗料用の樹脂として、シリコン樹脂、加水分解性の有機シラン化合物の重縮合物、ポリアミドイミド樹脂などがよく知られているが、これらの樹脂のほとんどは多量の有機溶剤を用いた溶液型として供されており、塗料用途に用いた際、塗装、加熱乾燥工程において多量の有機溶剤を排出するため、大気汚染などの環境汚染や人体への有害性、作業環境の悪化など安全衛生上の問題を抱えており、近年、水性塗料への転換が市場ニーズとして高まってきている。

【0004】

また、これと併せて、省スペース、省エネルギー、さらに、作業効率向上等の観点から、塗膜加熱乾燥工程の低温化及び短時間化が要望されている。

【0005】

これまでも水性耐熱塗料の開発が進められ、例えば、水ガラスを用いる方法（例えば、特許文献1）が知られているが、工業ラインで用いるには、塗膜加熱乾燥工程面、塗膜の耐食性などに問題がある。水ガラスに対しては水以外の良溶媒が少なく、例えば、20μm程度以上の塗装膜厚とした場合には、先ず塗膜中に含まれる水を時間をかけて蒸発させ、その後、高温で加熱乾燥する工程が必要で、いきなり高温で加熱乾燥を行なえば、水の突沸で塗膜にフクレが生じる。また、無処理の鋼板または鋳鉄に塗装した場合には耐食性が劣るなどの問題もある。

【0006】

ポリアミドイミド樹脂を用いる方法（例えば、特許文献2又は3）では、塗膜を硬化させるためには400℃近い温度が必要であり、また、水分散性シリコン樹脂を用いる方法（例えば、特許文献4）では、室温で予備乾燥した上に250℃で30分間程度の焼付が必要であり、特に、板厚が厚く熱容量の大きな金属基材の場合、工業ラインではこの焼付工程が大きな負担となっており、また、水ガラスの場合と同様に無処理の鋼板または鋳鉄上での耐食性が不十分であるなどの問題も抱えている。

【0007】

このように、これまでの水性耐熱塗料では、特に板厚の厚い金属基材、例えば、300℃以上の高温に曝されるディスクブレーキ部品などに対し、意匠性及び防錆性に優れ、かつ、加熱乾燥性及び耐食性も満足することのできる水性耐熱塗料が得られていないのが現状である。

【0008】

【特許文献1】特開平7-26166号公報

【0009】

【特許文献2】特開2002-28499号公報

【特許文献3】特開2003-138134号公報

【特許文献4】特開平7-247434号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、耐熱性、塗膜硬度、付着性、耐食性などの塗膜性能に優れ、比較的低温短時間で熱容量の大きな金属基材に対しても効率的に、仕上り外観に優れた硬化塗膜を形成することができる水性耐熱塗料組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂を塩基性化合物で中和して得られる水性塗料組成物を用いることで、乾燥性に優れ、板厚が厚く熱容量の大きな金属基材に対しても、低温短時間で付着性、耐衝撃性等の良好な塗膜が得られ、さらに、水性塗料組成物に無機系着色顔料と防錆顔料を含有させることにより、無処理の鋼板または鋳鉄などの金属基材に優れた耐食性と意匠性を付与することができ、400℃以上の熱にも十分耐える塗膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は

1. ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)とカルボキシル基含有アクリル樹脂(b)とをエステル化反応してなるか又はビスフェノール型エポキシ樹脂(a)にカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させてなるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)が、塩基性化合物で中和され、水性媒体中に分散された水性塗料組成物であって、さらに、無機系着色顔料(B)及び防錆顔料(C)を含有することを特徴とする水性耐熱塗料組成物、

2. 無機系着色顔料(B)が二酸化マンガンを主成分とするものである項1に記載の水性耐熱塗料組成物、

3. 防錆顔料(C)が、トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料である項1又は2に記載の水性耐熱塗料組成物、

4. トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料が、酸化マグネシウム又は酸化亜鉛で表面処理されたトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料である項3に記載の水性耐熱塗料組成物、

5. さらに、レゾール型フェノール樹脂(D)を、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)の固形分重量100部に対して、0.1~30重量部含有する項1乃至4のいずれか1項に記載の水性耐熱塗料組成物、

6. レゾール型フェノール樹脂(D)の数平均分子量が200~2,000であって、かつ、ベンゼン核1核当たりのメチロール基の平均個数が0.3~4.0個の範囲内である項5に記載の水性耐熱塗料組成物、

7. 金属基材上に、項1乃至6のいずれか1項に記載の水性耐熱塗料組成物を塗装し、硬化してなる塗膜が形成されている塗装物品、

8. 金属基材がディスクブレーキ部品である項7に記載の塗装物品、に係るものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水性耐熱塗料組成物によれば、環境保全、省資源などのニーズに対応することができ、金属基材に多様な意匠性を与え、高温に曝される金属基材に対しても耐熱性、耐食性などに優れた塗膜を得ることができる。さらに、極めて良好な乾燥性を有するため、加熱乾燥工程の低温短時間化により省スペース化を可能とし、作業効率を大幅に向上させることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の水性耐熱塗料組成物についてさらに詳細に説明する。

【0015】

本発明の(A)成分であるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂は、例えば、下記の(A-1)、(A-2)のものをあげることができる。

【0016】

(A-1)ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)(以下、「エポキシ樹脂(a)」と略称することがある。)とカルボキシル基含有アクリル樹脂(b)(以下、「アクリル樹脂(b)」と略称することがある。)とをエステル化反応させてなる樹脂、(A-2)ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)にカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させてなる樹脂。

【0017】

上記(A-1)において、エポキシ樹脂(a)とアクリル樹脂(b)とを、例えば有機溶剤溶液中でエステル化触媒の存在下に加熱することで、容易にエステル化反応を行なうことができる。

【0018】

上記(A-2)においては、例えば有機溶剤中でベンゾイルパーオキサイドなどのラジカル発生剤の存在下に、エポキシ樹脂(a)に重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させて合成することができる。

【0019】

上記(A-1)、(A-2)において、使用されるエポキシ樹脂(a)としては、例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、高分子量にまで縮合させてなる樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させて得られる樹脂、及び得られたこれらの樹脂または上記低分子量エポキシ樹脂に二塩基酸を反応させて得られるエポキシエステル樹脂などをあげることができる。

【0020】

上記ビスフェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル)フェノール、オキシビス(4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス(4-ヒドロキシフェニル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタンなどを挙げることができ、中でもビスフェノールA、ビスフェノールFが好適に使用される。上記ビスフェノール類は1種で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0021】

前記エポキシエステル樹脂の製造に用いられる二塩基酸としては、一般式 $\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{COOH}$ (式中、nは1~12の整数である。)で示される化合物が好適に用いられ、具体的には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などを例示できる。

【0022】

ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート1007(エポキシ当量約1,700、数平均分子量約2,900)、エピコート1009(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800)、エピコート1010(エポキシ当量約4,500、数平均分子量約5,500);チバガイギー社製のアラルダイトAER6099(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800);三井化学(株)製のエポミックR-309(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800)などを挙げることができる。

【0023】

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) としては、数平均分子量が 2,000~35,000、好ましくは 4,000~30,000 であり、エポキシ当量が 1,000~12,000、好ましくは 3,000~10,000 の範囲のビスフェノール型エポキシ樹脂であることが、得られる塗膜の硬度、耐食性などの点から好適である。

【0024】

前記 (A-1) においては、エステル化反応の際にエポキシ樹脂 (a) 中のエポキシ基にアクリル樹脂 (b) 中のカルボキシル基がエステル付加反応するので、エポキシ樹脂 (a) 中にエポキシ基が必要であり、エポキシ樹脂 1 分子当たりエポキシ基は平均 0.5~2 個、好ましくは 0.5~1.6 個の範囲であるのがよい。一方、前記 (A-2) においては、グラフト反応がエポキシ樹脂主鎖の水素引き抜きによって起こり、グラフト反応が進行するので、エポキシ樹脂 (a) 中にエポキシ基が実質上存在しなくてもよい。

【0025】

上記 (A-1) において使用されるアクリル樹脂 (b) は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとを単量体成分とする共重合体樹脂である。

【0026】

上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの 1 種または 2 種以上の混合物を挙げることができる。なかでも、メタクリル酸が好適に使用される。

【0027】

アクリル樹脂 (b) の単量体成分である、その他の重合性不飽和モノマーは、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーであればよく、求められる性能に応じて適宜選択して使用することができるものであり、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレンなどの芳香族系ビニルモノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-, *i*-又は *t*-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 *n*-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 *n*-, *i*-又は *t*-ブチル、メタアクリル酸ヘキシル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸シクロヘキシルなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 1~18 のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2~8 ヒドロキシアルキルエステル；*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタクリルアミドなどの *N*-置換アクリルアミド系又は *N*-置換メタクリルアミド系モノマーなどの 1 種または 2 種以上の混合物を挙げることができる。これらその他の重合性不飽和モノマーとしては、特にスチレン及びアクリル酸エチルの混合物が好ましく、スチレン/アクリル酸エチルの構成重量比が 99.9/0.1~40/60、更には、99/1~50/50 の範囲が適している。

【0028】

アクリル樹脂 (b) は、モノマーの構成比率、種類は特に制限されるものではないが、通常、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが 15~60 重量部、特に 20~50 重量部であることが好ましく、その他の重合性不飽和モノマーが 85~40 重量部、特に 80~50 重量部であることが好ましい。

【0029】

アクリル樹脂 (b) の調整は、例えば、上記した単量体組成物を重合開始剤の存在下に有機溶剤中で溶液重合することにより容易に行なうことができる。

【0030】

アクリル樹脂 (b) は、樹脂酸価が $100 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ 、数平均分子量が $5,000 \sim 100,000$ の範囲であるのがよい。

【0031】

前記 (A-1) でのエステル化反応において、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との配合割合は、エポキシ基の当量に対して、カルボキシル基の当量が過剰になる条件下で、塗装作業性や塗膜性能に応じて適宜選択すればよいが、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との固形分重量比で前者：後者が、通常、 $6:4 \sim 9:1$ 、さらには $7:3 \sim 9:1$ の範囲が好ましい。

【0032】

上記エステル化反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との均一な有機溶剤溶液中にエステル化触媒を配合し、実質的にエポキシ基の全てが消費されるまで、通常、 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 6$ 時間反応させることによって行なうことができる。

【0033】

上記エステル化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどの第3級アミン類やトリフェニルフォスフィンなどの第4級塩化合物などを挙げることができるが、なかでも第3級アミン類が好適である。

【0034】

エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との反応系における固形分濃度は、反応系が反応に支障のない粘度範囲内である限り特に限定されるものではない。また、エステル化反応させる際に、エステル化触媒を使用する場合には、その使用量はエポキシ樹脂 (a) 中のエポキシ基 1 当量に対して、通常、 $0.1 \sim 1$ 当量の範囲で使用するのがよい。

【0035】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) が前記 (A-2) による樹脂である場合、エポキシ樹脂 (a) にグラフト重合させるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分は、前記 (A-1) におけるアクリル樹脂 (b) の製造に用いられる単量体成分であるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを挙げることができる。

【0036】

上記 (A-2) の反応において、エポキシ樹脂 (a) とカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分との使用割合は特に限定されるものではないが、通常、前者／後者の比が、 $95/5 \sim 70/30$ の範囲内とするのがよい。この場合、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーは全重合性不飽和モノマー中、 $20 \sim 80$ 重量%となるように配合するのがよい。グラフト重合反応におけるラジカル発生剤の使用量は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分 100 重量部に対して、通常、 $3 \sim 15$ 重量部の範囲内が適当である。

【0037】

上記 (A-2) におけるグラフト重合反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱されたエポキシ樹脂 (a) の有機溶剤溶液中に、ラジカル発生剤と重合性不飽和モノマー成分との均一な混合溶液を徐々に添加し、同温度に $1 \sim 10$ 時間保持することによって行なうことができる。

【0038】

上記ラジカル発生剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーベンゾイルオクタノエート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどを挙げることができる。

【0039】

上記 (A-1) でのエステル化反応や上記 (A-2) でのグラフト重合反応の際に使用

される有機溶剤としては、エポキシ樹脂（a）とアクリル樹脂（b）又はカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分とを溶解し、且つこれらの反応生成物であるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）を中和、水性化する場合にエマルションの形成に支障をきたさない有機溶剤である限り、従来公知のものを使用することができる。

【0040】

上記有機溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤、カルビトール系溶剤等が好ましい。具体例としては、イソプロパノール、ブチルアルコール、2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げるができる。また、有機溶剤としては、上記以外の水と混合しにくい有機溶剤も、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）の水性媒体中での安定性に支障をきたさない範囲で使用可能であり、これら有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を挙げるができる。

【0041】

上記（A-1）又は（A-2）によって得られるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）は、カルボキシル基を有し、樹脂酸価が $10 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、さらには $20 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが水分散性及び塗膜性能の面から好ましい。

【0042】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）は、塩基性化合物で樹脂中のカルボキシル基を中和することによって水性媒体中に分散することが可能となる。カルボキシル基の中和に用いられる塩基性化合物としては、アミン類やアンモニアが好適に使用される。アミン類の代表例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルカノールアミン類；モルフォリンなどの環状アミン類などを挙げるができる。アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）の中和の程度は特に限定されるものではないが、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）中のカルボキシル基に対して通常 $0.1 \sim 2.0$ 当量中和の範囲であることが好ましい。

【0043】

上記水性媒体としては、水のみであってもよいが、水と有機溶剤との混合物であってもよい。この有機溶剤としては、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）の水性媒体中での安定性に支障を来たさない水と混合し得る有機溶剤である限り、従来公知のものを使用でき、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）の製造の際に使用できる有機溶剤として挙げたものを好適に使用することができる。

【0044】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）を水性媒体中に中和、分散するには、常法によればよく、例えば、中和剤である塩基性化合物を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）を徐々に添加する方法、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）を塩基性化合物で中和した後、攪拌下に、この中和物に水性媒体を添加するか又は水性媒体中に添加する方法などを挙げるができる。

【0045】

本発明の水性耐熱塗料組成物は、中和されたアクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）に加えて、（B）成分として無機系の着色顔料、（C）成分として防錆顔料を含有する。

【0046】

上記着色顔料は、金属基材に意匠性を付与させる目的で含有されるものである。金属基材が、常時又は間歇的に高温環境下に曝される場合、形成される塗膜には耐熱性が必要とされ、通常用いられる有機系顔料では耐熱性が乏しく、 300°C 以上の高温下では熱変色、熱分解が生じて意匠性及び塗膜性能を損なう場合が多いため、耐熱性に優れた無機系の

着色顔料が好適に用いられる。

【0047】

無機系の着色顔料としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、チタンエロー、群青、紺青、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、弁柄などの酸化鉄顔料、カーボンブラック、黒鉛、二酸化マンガ、スピネル系顔料、酸化錫系顔料、ジルコン系顔料、また、これらを熱処理して得られる複合酸化物などであり、市販品として入手できる複合酸化物として、例えば、大日精化(株)のダイピロサイドなどがあり、各種金属の組み合わせにより、各種の色調を得ることが可能である。また、受けた光を反射して塗膜に光輝感を与える光輝性顔料として、例えば、アルミニウム粉などの金属粉、ステンレス鋼フレークなどの金属フレーク、雲母、マイカシヤスアイアンオキサイド(鱗片状酸化鉄)、ガラスフレーク、パール顔料などが挙げられ、本発明では、上記着色顔料から選択した1種又は2種以上の組み合わせを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

被塗物が400℃以上の高温にさらされることもあることから、黒色顔料では、黒鉛、二酸化マンガ、焼成複合酸化鉄などが好ましく、特に耐食性、分散性、コスト等の面から二酸化マンガが好適である。

【0049】

次に、上記(C)成分である防錆顔料は、金属基材に耐食性を付与するために用いられるものである。防錆顔料としては、クロム、鉛、カドミウムなどの人体、環境に有害な重金属類を含まないものであり、例えば、酸化亜鉛；リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウムなどのリン酸塩系防錆顔料；亜リン酸亜鉛、亜リン酸カルシウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸ストロンチウムなどの亜リン酸塩系防錆顔料；モリブデン酸塩系防錆顔料；その他シアナミド亜鉛系防錆顔料、シアナミド亜鉛カルシウム系防錆顔料、トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料、非晶質シリカを主成分とする防錆顔料などを使用することができる。

【0050】

特に、本発明で使用するアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散体の安定性、耐食性の面から、トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料が好ましく、さらには、酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化亜鉛などで表面処理されたものをより好適に使用することができる。市販品として入手できるトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料としては、例えば、以下のいずれもテイカ社製の、シリカ及び／又は酸化亜鉛で処理されたK-WHITE 84、K-WHITE 84 S、酸化亜鉛で処理されたK-WHITE 105、K-WHITE 140 W、酸化マグネシウムで処理されたK-WHITE G 105、K-WHITE 450 H、酸化カルシウムで処理されたK-WHITE Ca 650などを挙げることができる。

【0051】

本発明では、上記の防錆顔料から選択した1種又は2種以上の組み合わせを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

上記(B)成分の無機系着色顔料と(C)成分である防錆顔料の配合量に関して、無機系着色顔料については塗布される膜厚によって異なるが、基本的には基材を完全隠蔽することのできる量であればよい。また、防錆顔料については必要な耐食性を充足させる量であればよい。

【0053】

本発明の水性耐熱塗料組成物の仕上がり性、耐食性等の面から通常塗装される膜厚は、5～40 μm であり、好ましくは、10～30 μm である。このような塗装膜厚の場合、無機系着色顔料と防錆顔料の合計量は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは、10～80重量部である。5重量部未満では、素地隠蔽性や耐食性が低下したり、100重量部を超えると、300℃以上の高温、

特に 400℃以上の熱負荷がかかった場合、耐食性が低下する傾向がみられる。

【0054】

本発明ではアクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A)、無機系着色顔料 (B) 及び防錆顔料 (C) に加えて、(D) 成分としてレゾール型フェノール樹脂を用いることによって、更に金属基材への付着力を高め、耐食性をより一層向上させることが可能である。レゾール型フェノール樹脂 (D) は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) の架橋剤として働くものであって、フェノールやビスフェノール A などのフェノール類とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを反応触媒の存在下で縮合反応させて、メチロール基を導入してなるフェノール樹脂、また、その導入されたメチロール基の一部を炭素原子数 6 以下のアルコールでアルキルエーテル化したものも包含される。

【0055】

フェノール樹脂の製造に用いられるフェノール類としては、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなどの 2 官能性フェノール；フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノール等の 3 官能性フェノール；ビスフェノール A、ビスフェノール F 等の 4 官能性フェノール等が挙げられ、これらは 1 種で、又は 2 種以上混合して使用することができる。

【0056】

フェノール樹脂の製造に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はトリオキサンなどが挙げられ、これらは 1 種で、又は 2 種以上混合して使用することができる。

【0057】

メチロール化フェノール樹脂のメチロール基の一部をアルキルエーテル化するのに用いられるアルコールとしては、炭素原子数 1～8 個、好ましくは 1～4 個の 1 価アルコールが適しており、例えばメタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブタノールなどを挙げることができるが、中でも特にメタノールが好適である。

【0058】

フェノール樹脂の市販品として、例えば、昭和高分子 (株) 製のショウノール BKS-377F、ショウノール CKS-3865、ショウノール CKS-3873F などを挙げることができる。

【0059】

レゾール型フェノール樹脂 (D) の数平均分子量は 200～2,000、好ましくは 300～1,200 の範囲内であり、かつベンゼン核 1 核当たりのメチロール基の平均個数は 0.3～4.0 個、好ましくは 0.5～3.0 個、更に好ましくは 0.7～3.0 個の範囲内であることが適当である。

【0060】

本発明水性耐熱塗料組成物中において、レゾール型フェノール樹脂 (D) は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) の固形分重量 100 重量部当たり、0.1～30 重量部、好ましくは 0.5～20 重量部の範囲内で用いられる。0.5 重量部未満では付着性、耐食性等の向上効果が不十分であり、30 重量部を超えて用いると耐衝撃性が低下する場合がある。

【0061】

本発明においては、前記の無機系着色顔料と防錆顔料以外に、必要に応じて体質顔料も用いることができる。体質顔料としては、例えば、シリカ、アルミナ、雲母、クレー、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどをあげることができ、その他に繊維状顔料として、ガラス繊維、アルミナ繊維、ポロン繊維、チタン酸カリウムウイスキー、窒化珪素ウイスキー、ゾノトライトなどのようなウイスキーを含有することも可能である。

【0062】

その他の塗料成分として、塗装上の必要性から、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、ワキ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤なども用いることができる。

【0063】

また、塗料の希釈剤として水や親水性有機溶剤を用いて、塗装及び硬化方法に応じた望ましい塗料性状に調整することができる。

【0064】

親水性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールターシャリブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコール誘導体；その他ヘキシレングリコールやジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコール誘導体、ジアセトンアルコールなどであり、これらから選ばれる1種または2種以上のものを使用することができる。

【0065】

次に、本発明の塗装方法について説明する。

【0066】

本発明の塗装は、塗料を適性粘度、例えば、フォードカップNo. #4を用いて10～50秒に調整し、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、浸漬塗装、シャワーコート、ロールコーター、カーテンフロー方式などによって塗装することができ、その膜厚は硬化膜厚に基いて10～50 μm 、特に20～30 μm の範囲内が適している。

【0067】

次に、本発明の塗膜の硬化方法について説明する。

【0068】

本発明の水性耐熱塗料組成物の高度な付着性、耐食性を得るためには通常、120℃以上、好ましくは140℃以上の温度で硬化させればよく、硬化時間は通常、2～30分間、好ましくは3～30分間の範囲内である。

【0069】

乾燥装置としては、例えば、熱風循環乾燥装置、赤外照射装置、電磁誘導加熱装置などをあげることができ、特に電磁誘導加熱装置による方法をとることによって、板厚が厚く熱容量の大きい基材の場合、例えば、ディスクローターなどのディスクブレーキ部品に塗装する場合、乾燥、硬化時間の短時間化が可能となる。

【0070】

厚板（厚さ10mm以上）の鋳鉄製の被塗装物を短時間で硬化開始温度以上に昇温させるには、電磁誘導加熱が好適であり、この方法を用いて電流を制御することで、約2～5分で約170～220℃に昇温することが可能であり、本発明の塗料組成物を用いることで、被塗装物温度が昇温する2～5分間の極めて短時間に塗膜の硬化を完結させることができる。

【0071】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとし、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基くものである。

（実施例）

製造例1**ビスフェノール型エポキシ樹脂の製造**

エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190、数平均分子量約350。）558部、ビスフェノールA329部、テトラブチルアンモニウムブロマイド0.6部を、還流管、温度計、攪拌機のついた4つ口フラスコに仕込み、窒素気流下で160℃にて反応を行った。反応はエポキシ当量で追跡し、約5時間反応することにより、数平均分子量約11,000、エポキシ当量約8,000のビスフェノールA型エポキシ樹脂aを得た。

製造例 2

カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液の製造

還流管、温度計、攪拌機をついた4つ口フラスコに、*n*-ブタノール 882部を仕込み、窒素気流下で100℃に加熱、保持し、メタクリル酸 180部、スチレン 240部、アクリル酸エチル 180部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 18部の混合物を滴下ロートから約3時間を要して滴下し、滴下後さらに同温度にて2時間攪拌を続け、次いで冷却し、固形分濃度約40%のカルボキシル基含有アクリル樹脂bを得た。得られた樹脂(固形分)は樹脂酸価 196 mg KOH/g、数平均分子量約19,000であった。

製造例 3

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液の製造

還流管、温度計、攪拌機をついた4つ口フラスコに製造例1で得たビスフェノールA型エポキシ樹脂aを80部、実施例2で得た40%カルボキシル基含有アクリル樹脂bを50部及びジエチレングリコールモノブチルエーテル 33部を仕込み、100℃に加熱して溶解させた後、N、N-ジメチルアミノエタノール 5部を加え、同温度にて2時間反応を行い、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂溶液を得た。得られた樹脂(固形分)の樹脂酸価は34 mg KOH/gであった。次いで得られたアクリル樹脂変性エポキシ樹脂溶液の温度を70℃とし、脱イオン水 224部を徐々に加えて水分散を行った。さらに減圧蒸留により、過剰の溶剤を除去して、固形分 32%のアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液を得た。

製造例 4

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液の製造

還流管、温度計、攪拌機をついた4つ口フラスコに製造例1で得たビスフェノールA型エポキシ樹脂aを80部、*n*-ブタノール 28部及びジエチレングリコールモノブチルエーテル 33部を仕込み、115℃に加熱して溶解させた後、メタクリル酸 6部、スチレン 8部、アクリル酸エチル 6部及び過酸化ベンゾイル 2部の混合物を滴下ロートから1時間かけて滴下し、さらに同温度で約2時間反応を行った。次いで105℃まで冷却し、N、N-ジメチルアミノエタノール 5部を加え5分間攪拌した。その後、系の温度を70℃として、脱イオン水 224部を徐々に加えて水分散を行った。さらに減圧蒸留により、過剰の溶剤を除去して、固形分 32%のアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液を得た。

製造例 5

レゾール型フェノール樹脂溶液の製造

フェノール 188部、37%ホルムアルデヒド水溶液 324部を、還流管、温度計、攪拌機をついた4つ口フラスコに仕込み、50℃に加熱して内容物を均一に溶解した。次に、酢酸亜鉛を添加、混合して系内のpHを5.0に調整した後、90℃に加熱し、5時間反応を行った。次いで50℃に冷却し、32%水酸化カルシウム水分散液をゆっくり添加し、pHを8.5に調整した後、50℃で4時間反応を行った。反応終了後、20%塩酸でpHを4.5に調整した後、キシレン/*n*-ブタノール/シクロヘキサノール=1/2/1(重量比)の混合溶剤で樹脂分の抽出を行い、触媒、中和塩を除去し、次いで減圧下で共沸脱水し、不揮発分 60%の淡黄色で透明なレゾール型フェノール樹脂溶液を得た。

【実施例 1】

【0072】

水性塗料組成物の製造

エチレングリコールモノブチルエーテル 28.5部、Disperbyk-180(ビックケミー社製、酸基を持つブロック共重合物のアルキルアンモニウム塩) 1.5部の混合液に、電解二酸化マンガン 10部、K-WHITE 450H(テイカ社製、酸化マグネシウムで処理されたトリポリリン酸ニ水素アルミニウム系防錆顔料) 15部、アルミナ粉 AM-21(住友化学工業社製) 20部を加えてよく攪拌したものを、サンドミルで粒度が20μm以下になるように分散して、顔料濃度 60%の顔料分散ペースト1を得た。製造例3で得た32%アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液 312.5部に60%顔料

分散ペースト1を75部加えた後、よく攪拌して固形分濃度37.4%の黒色水性塗料組成物を得た。

【実施例2】

【0073】

水性塗料組成物の製造

実施例1で得た60%顔料分散ペースト1を75部、製造例4で得た32%のアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液312.5部に加え、よく攪拌して固形分濃度37.4%の黒色水性塗料組成物を得た。

【実施例3】

【0074】

水性塗料組成物の製造

製造例3で得た32%のアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液296.9部（樹脂固形分95部）に製造例5で得た60%レゾール型フェノール樹脂8.33部（樹脂固形分5部）を加え、さらに実施例1で得た60%顔料分散ペースト175部を加え、よく攪拌して固形分濃度38.1%の黒色水性塗料組成物を得た。

【実施例4】

【0075】

水性塗料組成物の製造

エチレングリコールモノブチルエーテル19部、Disperbyk-1801部の混合液に、LFボウセイCPM（キクチカラー（株）製、リン酸カルシウム／リン酸マグネシウム系防錆顔料）15部及びアルミナ粉AM-2115部を加えてよく攪拌したものを、サンドミルで粒度20 μ m以下になるように分散して、顔料濃度60%の着色顔料を含まない顔料分散ペースト2を得た。

次に、エチレングリコールモノブチルエーテル15.4部にアルペースト50-635（東洋アルミニウム社製、66%アルミニウムペースト）30.3部の割合で加えてよく攪拌した後、リン酸基含有アクリル樹脂50%KZX937（関西ペイント社製）10部、ジメチルエタノールアミン0.8部の割合で加えてよく攪拌し、水性塗料に配合することができる固形分濃度35.4%のアルミニウムペーストを得た。

製造例4で得た32%のアクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液281.3部（樹脂固形分90部）に製造例5で得た60%のレゾール型フェノール樹脂溶液16.67部（樹脂固形分10部）を加え、上記の60%顔料分散ペースト2を50部及び上記により調整したアルミニウムペースト84.8部（アルミニウム固形分30部）を加えてよく攪拌し、シルバー色の固形分濃度38.7%の水性塗料組成物を得た。

【0076】

比較例1

水性塗料組成物の製造

エチレングリコールモノブチルエーテル17.9部、Disperbyk-1801.5部の混合液に、黒鉛10部を加えてよく攪拌したものを、サンドミルで粒度が20 μ m以下になるように分散して、顔料濃度約34%の防錆顔料を含まない顔料分散ペースト3を得た。

製造例3で得た32%アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の水分散液312.5部に34%顔料分散ペースト3を29.4部加えた後、よく攪拌して固形分濃度約32.7%の黒色水性塗料組成物を得た。

【0077】

比較例2

水性塗料組成物の製造

製造例2で得た40%カルボキシル基含有アクリル樹脂b250部に、エチレングリコールモノブチルエーテル100部、N、N-ジメチルアミノエタノール30部を加えて溶解し、次いで、脱イオン水200部を徐々に加えて水分散を行った。さらに減圧蒸留により、過剰の溶剤を除去して、固形分35%のアクリル樹脂の水分散液を得た。この水分散液

288部に実施例1で得た顔料濃度60%の顔料分散ペースト1を75部加えて、よく攪拌し、固形分濃度約40.2%の黒色水性塗料組成物を得た。

【0078】

比較例3

水性塗料組成物の製造

シリコンエマルションX-52-1435（信越化学工業社製、固形分濃度52%）192部に、実施例1で得た顔料濃度60%の顔料分散ペースト1を75部加え、さらに、エチレングリコールモノブチルエーテルを44部、脱イオン水を70部加えて攪拌し、固形分濃度約38%の黒色水性塗料組成物を得た。

【0079】

試験板の作製

実施例1～4及び比較例1～3で得られた水性塗料組成物をそれぞれ、メチルエチルケトンで脱脂した冷延鋼板（70×150×0.8mm）に、膜厚が20～25μmになるようにスプレー塗装し、熱風循環乾燥機で140℃で5分間乾燥させて試験板を得た。（尚、比較例3の水性塗料組成物のみは、150℃で30分間乾燥させた。）

性能試験

得られた試験板について、塗面状態、付着性、耐食性、塗膜硬度を試験し、評価した。更に、耐熱試験を行い、耐熱試験後の塗面状態、付着性、耐食性を試験し併せて評価を行った。耐熱試験は、試験板を500℃に設定した電気炉で、素材温度420～450℃の温度域で30秒間保持した後、室温まで放冷する方法で行った。

性能試験結果を表1に示す。

性能試験の試験方法は次の通りである。

塗面状態： 得られた塗板を目視観察により、以下の基準で評価した。

○：外観上の異常が認められない。△：フクレ、変色又は剥れのうち、少なくともいずれか1つが僅かに認められる。×：全面にクラックが発生し、塗膜の脱落が認められる。

付着性：試験板にカッターナイフで素材に達するようにカットを入れ、大きさ1mm×1mmの碁盤目を100個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥離した後の塗面を観察し、以下の基準で評価した。

○：剥離が全く認められない、△：碁盤目塗膜の剥離が1～20個認められる、×：碁盤目塗膜の剥離が30個以上認められる。

耐食性：ソルトスプレー試験（JIS-Z-2371）72時間後の赤錆の発生度合いを以下の基準で評価した。

◎：赤錆の発生が全く認められない、○：赤錆の発生面積が全体の20%以内、△：赤錆の発生面積が全体の20%～50%の範囲、×：赤錆の発生面積が全体の50%以上。

塗膜硬度：鉛筆硬度試験を行ない、以下の基準で評価した。

【0080】

◎：2H以上。 ○：H～HB。 △：B～3B。 ×：4B以下。

【0081】

【表1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
初期	塗面状態	○	○	○	○	○	○	○
	付着性	○	○	○	○	○	○	△
	耐食性	◎	◎	◎	○	△	×	△
	塗膜硬度	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
耐熱試験後	塗面状態	○	○	○	○	○	×	○
	付着性	○	○	○	○	○	×	×
	耐食性	○	○	○	○	×	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、塗膜硬度、付着性、耐食性などの塗膜性能に優れ、低温短時間で熱容量の大きな金属基材に対しても効率的に仕上り外観に優れた硬化塗膜を形成することができる水性耐熱塗料組成物及びこれを塗装した塗装物品を提供すること。

【解決手段】 アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）を塩基性化合物で中和して水性媒体中に分散された水性塗料組成物であって、さらに、無機系着色顔料（B）及び防錆顔料（C）を含有することを特徴とする水性耐熱塗料組成物及びこれを塗装した塗装物品。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 6 9
受付番号	5 0 4 0 0 2 8 1 1 3 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 4 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月23日

特願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号

氏 名

関西ペイント株式会社